

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP 2004/011019

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

27.7.2004

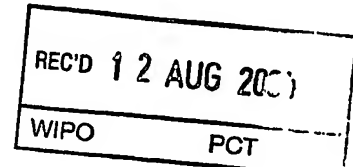
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 7月31日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-283695
[ST. 10/C]: [JP 2003-283695]

出 願 人
Applicant(s): 昭和電工株式会社

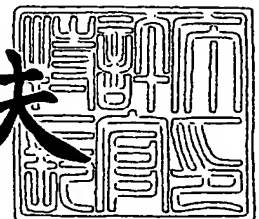


PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2004年 6月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3048440

【書類名】 特許願
【整理番号】 P03467-010
【提出日】 平成15年 7月31日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地 1 1 1 昭和電工株式会社 東長原事業所内
 【氏名】 森 中 克 利
【発明者】
 【住所又は居所】 福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地 1 1 1 昭和電工株式会社 東長原事業所内
 【氏名】 星 和 義
【特許出願人】
 【識別番号】 000002004
 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100081994
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103218
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 牧 村 浩 次
【選任した代理人】
 【識別番号】 100107043
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高 畑 ちより
【選任した代理人】
 【識別番号】 100110917
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴木 亨
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 014535
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9815946

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

加水分解性塩素を含有する（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを、エポキシ化合物とアミン類とともに、110～160℃の温度で接触処理した後、得られた混合物から高純度（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを得ることを特徴とする高純度（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【請求項 2】

前記接触処理を行った後、得られた混合物を蒸留して（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを単離することを特徴とする請求項 1 に記載の高純度（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【請求項 3】

重合防止剤を添加して前記接触処理を行うことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の高純度（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【請求項 4】

前記接触処理を行った後、さらに重合防止剤を添加して蒸留を行うことを特徴とする請求項 3 に記載の高純度（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【請求項 5】

重合防止剤がフェノチアジンであることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の高純度（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【請求項 6】

原料の（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに対して 0.1～20 質量%のフェノチアジンを添加して前記接触処理を行った後、原料の（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに対して 3～30 質量%のフェノチアジンを添加して蒸留を行うことを特徴とする請求項 5 に記載の高純度（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【請求項 7】

フェノチアジンの全添加量が、原料の（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに対して 5～50 質量%であることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の高純度（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【請求項 8】

蒸留を 120℃以下の温度で行うことを特徴とする請求項 2～7 のいずれかに記載の高純度（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【請求項 9】

アミン類が、2-アルキル-4-アルキルイミダゾール（但し、各アルキル基の炭素数は、それぞれ独立に 1～3 である。）、トリアルキルアミン（但し、各アルキル基の炭素数はそれぞれ独立に 4～15 である。）、および下記式 [A] で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の高純度（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法；



（式 [A] 中、n は 2 以上の整数を示す）。

【請求項 10】

アミン類が、2-エチル-4-メチルイミダゾールであることを特徴とする請求項 9 に記載の高純度（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【請求項 11】

（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートが（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネートであることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の高純度（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高純度（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、加水分解性塩素が少ない高純度（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法に関する。なお、本明細書において、「（メタ）アクリロイル」はアクリロイルまたはメタクリロイルを意味する。また、「（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネート」は、化合物を意味するものとして特に断りがある場合を除き、微量の加水分解性塩素とを含み得る、実質的に（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートからなる組成物を意味する。

【背景技術】

【0002】

メタクリロイルオキシエチルイソシアネートに代表される（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートは、水酸基、1級もしくは2級アミノ基などの置換基を有する化合物のような活性水素をもつ化合物との反応性が高いイソシアネート基と、ビニル重合が可能な炭素-炭素二重結合とを一つの分子中に有する工業上きわめて有用な化合物で、塗料・コーティング材、接着剤、ホトレジスト、歯科材料、磁性記録材料などの多くの用途に使用されている。

【0003】

この化合物は、例えば特許文献1、2に記載されているように、ホスゲンを用いて製造され、一般に「加水分解性塩素」と呼ばれる不純物をその中に含んでいる。

【0004】

加水分解性塩素を含有する（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを使用してウレタンアクリレートなどを製造すると、加水分解性塩素が触媒毒となる上、製品中に混入する塩素化合物によって、耐候性、耐食性に悪影響が出てくる。特に電子機器部品用ホトレジスト材料に使用する場合には加水分解性塩素の存在は致命的ともなりかねない。

【0005】

従来、イソシアネート化合物中の加水分解性塩素を低減する様々な方法が提案されている。

【0006】

例えば、加水分解性塩素含有イソシアネート化合物と、微細なアルカリ金属炭酸塩とを高温で長時間混合する方法、加水分解性塩素を含有するイソシアネート化合物に亜鉛のカルボン酸塩とヒンダードフェノール系抗酸化剤とを添加して加熱処理した後、蒸留する方法、水に不溶の溶媒中でイソシアネートを合成した後、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄する方法、加水分解性塩素を含有するポリメチレンポリフェニルイソシアネートをエポキシ化合物で処理する方法が知られている。また、アルカリ金属炭酸塩などの薬剤を用いない方法として、加水分解性塩素を含有するイソシアネート化合物を気化させた後、70℃以上の温度で凝縮させることによって精製する方法がある。

【0007】

しかしながら、これらの方法では加水分解性塩素が十分に低減できず、あるいは、工業的に実施するには種々の解決すべき問題点が存在し、例えば、上記した、加水分解性塩素含有イソシアネート化合物とアルカリ金属炭酸塩とを高温で混合する方法では、処理後のイソシアネート化合物と炭酸塩との分離が困難で、ロスの発生が避けられない。また、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄する方法では、有機相と水相との境界に白色の不溶物が析出し、この析出物が以後の分離操作に支障を生じる原因となったり、装置の汚染の原因になるといった問題点がある。またこれらのようにナトリウム塩を使用する方法では、ナトリウムイオンによりイソシアネート化合物が汚染されるおそれがあり、ナトリウムイオンの含有量がppmのオーダーであっても、該イソシアネート化合物を電子材料用に使用する場合には大きな問題となる。

【0008】

特に、炭素-炭素二重結合をもつイソシアネート化合物を精製する場合には、該イソシアネート化合物同士の重合反応を防止しつつ、加水分解性塩素の含有量を効果的に低減することが求められるが、上述したような方法では満足できる結果は得られない。

【0009】

特許文献3には、0.21%の加水分解性塩素を含むメタクリロイルオキシエチルイソシアネートの塩化メチレン溶液を、ビスナルエポキシ基を含有する化合物（例：1,2-ブチレンオキシド）で処理することにより、加水分解性塩素の含有量が0.05質量%に低減されることが記載されている。しかし、この方法ではせいぜい数百ppmまで加水分解性塩素を低減できるに過ぎず、このような方法で得られた精製イソシアネート化合物は、電子材料などの用途に用いるには不十分である。

【0010】

これらの従来技術における問題点を解決するため、イソシアネート化合物中の加水分解性塩素量を低減させる方法として、アミン類の存在下にエポキシ化合物で処理する方法が提案された（特許文献4）。この方法は優れた方法ではあるが、加水分解性塩素の除去が完全とはいえず、さらに加水分解性塩素量を低減させる方法が要望されている。

【0011】

また、アミン類とエポキシ基をもつ化合物を添加して加熱し、次いで蒸留することにより、アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの場合は2-クロロプロピオン酸イソシアナトアルキルエステルを、またメタクリロイルオキシアルキルイソシアネートの場合は2-メチル-2-クロロプロピオン酸イソシアナトアルキルエステルを、実質的に含有しないようになるまで精製することにより、加水分解性塩素を実質的に含有しない（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを得る方法が提案された（特許文献5）。しかしながらこの方法では、アミン類とエポキシ基をもつ化合物を添加した後、一度の蒸留を行った場合では、加水分解性塩素が29ppmのものしか得られておらず、加水分解性塩素をより削減するためには、精密な蒸留が必要なことなど工業的に実施するには課題が多い。

【0012】

一方、ホスゲンを用いずにイソシアネート化合物を製造する方法も検討されており、（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートにおいても、ウレタン化合物の熱分解による方法が提案されている。この方法は高温下での熱分解工程を含むが、（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートはきわめて重合しやすいため、その収率は経済的に見た場合、満足しうるものではない。また、ウレタン化合物をシリル化して脱アルコールシランとすることで比較的低温でイソシアネート化合物を得る方法が提案されているが、高価な化合物が必要で、余計な廃棄物が出る、また収率の記載が無いなど、経済的な点から工業化には課題が多い。

【特許文献1】米国特許第2,821,544号明細書

【特許文献2】特開昭54-5921号公報

【特許文献3】米国特許第4,310,688号明細書

【特許文献4】特開平9-323,958号公報

【特許文献5】特開平11-228,523号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、上述した従来技術に伴う問題点を解決するために為されたものであり、その目的は、加水分解性塩素量がきわめて少ない高純度（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の概要は以下の通りである。

【0015】

[1]加水分解性塩素を含有する(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを、エポキシ化合物とアミン類とともに、110～160℃の温度で接触処理した後、得られた混合物から高純度(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを得ることを特徴とする高純度(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【0016】

[2]前記接触処理を行った後、得られた混合物を蒸留して(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを単離することを特徴とする[1]に記載の高純度(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【0017】

[3]重合防止剤を添加して前記接触処理を行うことを特徴とする[1]または[2]に記載の高純度(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【0018】

[4]前記接触処理を行った後、さらに重合防止剤を添加して蒸留を行うことを特徴とする[3]に記載の高純度(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【0019】

[5]重合防止剤がフェノチアジンであることを特徴とする[3]または[4]に記載の高純度(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【0020】

[6]原料の(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに対して0.1～20質量%のフェノチアジンを添加して前記接触処理を行った後、原料の(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに対して3～30質量%のフェノチアジンを添加して蒸留を行うことを特徴とする請求項[5]に記載の高純度(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【0021】

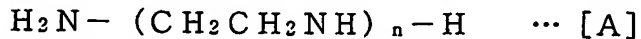
[7]フェノチアジンの全添加量が、原料の(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに対して5～50質量%であることを特徴とする[5]～[6]のいずれかに記載の高純度(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【0022】

[8]蒸留を120℃以下の温度で行うことを特徴とする[2]～[7]のいずれかに記載の高純度(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【0023】

[9]アミン類が、2-アルキル-4-アルキルイミダゾール(但し、各アルキル基の炭素数は、それぞれ独立に1～3である。)、トリアルキルアミン(但し、各アルキル基の炭素数はそれぞれ独立に4～15である。)、および下記式[A]で表される化合物から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項[1]～[8]のいずれかに記載の高純度(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法；



(式[A]中、nは2以上の整数を示す)。

【0024】

[10]アミン類が、2-エチル-4-メチルイミダゾールであることを特徴とする[8]に記載の高純度(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【0025】

[11](メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートが(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネートであることを特徴とする[1]～[10]のいずれかに記載の高純度(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法。

【発明の効果】

【0026】

本発明の製造方法によれば、加水分解性塩素量がきわめて少ない高純度(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを提供することができ、具体的には、加水分解性塩

素の含有量が数百 ppm である (メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートから、一度の蒸留によって、その含有量を 10 ppm 以下である高純度 (メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを得ることができる。

【0027】

また、フェノチアジンなどの重合防止剤を添加することにより、特に蒸留時における (メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの重合を有効に防止することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下、本発明を具体的に説明する。

【0029】

本発明の製法によって高純度化される (メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートは、下記式 (I) で表される化合物である。



式 (I) において、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^2 はアルキレン基を示す。 R^2 は、好ましくは炭素数 2～6 のアルキレン基である。

【0030】

本発明の方法は、特に好ましくは R^2 がエチレン基である (メタ) アクリロイルオキシエチルイソシアネート、中でもメタクリロイルオキシエチルイソシアネートの高純度化に適用される。(メタ) アクリロイルオキシエチルイソシアネートは、式 (I) で表される化合物の中でも、反応性がよく、入手が容易であり、取り扱いも容易である。

【0031】

本発明の方法では、例えばホスゲンを用いて製造された (メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートなどの、高純度化する原料における加水分解性塩素の含有量は特に限定されるものではないが、プロセスの経済性の観点から、700 ppm 以下であることが好ましく、特に好ましくは 200 ppm 以下である。原料中における加水分解性塩素の含有量が多量である場合には、前もって、例えば、エポキシ基を含む化合物 (以下、エポキシ化合物という。) を加えて減圧蒸留する方法; エポキシ化合物と、アミン類とを添加して加熱処理した後、減圧蒸留する方法; 窒素などの不活性ガスを吹き込みながら還流させる方法; トリエチルアミンなどの 3 級アミンを加え、生じた塩酸塩の結晶を濾過によって分離する方法などを、状況に応じて適宜選択して加水分解性塩素の含有量を低減しておくことが望ましい。

【0032】

本明細書において、加水分解性塩素の量とは、JIS K 1556 (トリレンジイソシアネート試験方法) の 5.7 に記載されている分析法、またはそれと原理的に同等な分析法で求められる塩素の値を意味する。

【0033】

後述する実施例では、容量 100 ml の三角フラスコにメチルアルコール 35 ml、水 15 ml および試料 5 g をとり、還流冷却器を取り付けて、30 分間加熱還流させた後、室温まで冷却し、N/100 硝酸銀溶液を用いて電位差滴定を行うことにより加水分解性塩素の含有量を分析した。

【0034】

このような方法によって定量される、加水分解性塩素を有する (加水分解性塩素が結合された) 塩素化合物は、ある特定の化合物ではなく、複数種の塩素化合物であると推定され、複数種の塩素化合物からなる混合物の塩素が定量されると考えられる。具体的には、イソシアネートアルキル (メタ) アクリレート $\text{R}-\text{NCO}$ と表した場合、 $\text{R}-\text{NH}-\text{COCl}$ 、 $\text{R}-\text{NCl}_2$ 、 $\text{R}-\text{N}=\text{C}(\text{Cl})-\text{R}' \cdot \text{HCl}$ (R' はビニル基またはイソプロペニル基を示す) などの化合物が考えられるが、詳細は不明である。

【0035】

また、これらの化合物に結合されている加水分解性塩素には、比較的除去しやすいもの

と除去しにくいものが混在しており、このことが、(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを実質的に加水分解性塩素が含有しなくなるまで精製する際の障害になってきた。しかし、本発明の方法によれば、このように各種の塩素化合物が混在している条件下においても簡便かつ十分にこれらの塩素化合物を除去することが可能である。

【0036】

本発明では、上述したような(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを、エポキシ化合物とアミン類とともに、110～160℃の温度で接触処理を行う。

【0037】

この接触処理工程に用いられるエポキシ化合物としては、被精製物である(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートとの沸点差が比較的大きいものを用いることが、後続して蒸留により単離を行う点から望ましく、その沸点差は好ましくは5℃以上、さらに好ましくは20℃以上である。

【0038】

エポキシ化合物としては、分子内にエポキシ基を有し、且つ、他にイソシアネート基と反応し得る活性水素を有していないものであれば特に限定されず、例えば、脂肪族アルキレンオキサイド、脂環式アルキレンオキサイド、エポキシ化脂肪酸エステル、エポキシ化トリグリセリドが挙げられる。

【0039】

脂肪族アルキレンオキサイドとしては、例えば、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、ヘキセンオキサイドが挙げられる。

【0040】

脂環式アルキレンオキサイドとしては、例えば、シクロヘキセンオキサイド、シクロペンテンオキサイド、およびこれらに置換基が結合したものが挙げられる。

【0041】

エポキシ化脂肪酸エステルとしては、例えば、分子量300～500程度のものが用いられ、具体的には、エポキシ化ステアリン酸アルキルなどが挙げられる。

【0042】

エポキシ化トリグリセリドとしては、例えば、大豆油、綿実油などの油脂を、酢酸、ギ酸などの溶媒中で、酸触媒の存在下に過酸化水素水で酸化して得られるもの(分子量: 約500～1500、ヨウ素価: 2～14、オキシラン酸素量: 2～15%程度のもの)が挙げられる。

【0043】

なお、エポキシ化合物中のオキシラン酸素量は、エポキシ化合物を既知量の塩化水素と反応させた後、過剰分の塩化水素をアルカリ標準液で滴定し、滴定値をブランク値と比較することにより定量される。

【0044】

これらのエポキシ化合物は、単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。上述したエポキシ化合物の中でも、エポキシ化脂肪酸エステル、エポキシ化トリグリセリドが好ましく用いられる。

【0045】

エポキシ化合物は、加水分解性塩素1当量(塩素原子1モル)あたり、通常1～5当量、好ましくは1.5～3当量の量で用いられる。エポキシ化合物の量が加水分解性塩素1当量あたり1当量未満である場合、加水分解性塩素を十分に除去することができないことがある。また、本発明の効果をj得る観点からは、5当量を超える量で用いる必要はない。なお、エポキシ化合物の当量数は、(該エポキシ化合物に含有される、エポキシ基を構成している酸素原子[オキシラン酸素]の数)×(該エポキシ化合物のモル数)として計算する。

【0046】

上記の接触処理工程に用いられるアミン類としては、1級、2級、3級の各アミンのいずれであってもよく、鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよい。また、アミノ基の数

は1個でも複数個であってもよい。

【0047】

このようなアミン類としては、具体的には、トリエチレンテトラミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2, 4-ジメチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2, 4-ジエチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾールなどが挙げられる。好ましくは、2-アルキル-4-アルキルイミダゾール（但し、各アルキル基の炭素数は、それぞれ独立に1~3である。）、トリアルキルアミン（但し、各アルキル基の炭素数はそれぞれ独立に4~15である。）、および下記式[A]で表される化合物；



（式[A]中、nは2以上の整数を示す。但し、nが大きくなり過ぎると、窒素原子のモル数を塩素分に対して調整し難くなるので、nは2~6が好ましい。）が用いられ、さらに好ましくは、トリエチレンテトラミン、トリオクチルアミン、2-エチル-4-メチルイミダゾールが用いられる。これらのアミン類は、単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0048】

これらのアミン類は、加水分解性塩素1当量（塩素原子1モル）に対して通常2~20当量の量で用いられ、好ましくは4~10当量の量で用いられる。アミン類の量が加水分解性塩素1当量に対して2当量未満である場合、得られる効果が十分ではなく、また、20当量を超える量で用いると、（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートが重合しやすくなる。アミン類の当量数は、窒素原子の数×モル数として計算する。（例えば、窒素原子を2個有するイミダゾール類であれば、その1モルは2当量に相当する。）

加水分解性塩素を含有する（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに、上述したアミン類およびエポキシ化合物を添加して行う接触処理は、110℃~160℃の温度下で行うことが必要であり、好ましくは120~150℃で行われる。処理時間は、特に限定されないが、30分~3時間程度が適当である。

【0049】

このように、アミン類とエポキシ化合物とを用いて所定温度で処理することによって、（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに含有されている加水分解性塩素を、簡便かつ大幅に低減することが可能である。具体的には、加水分解性塩素の含有量が数百ppmである（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートについて、この処理工程とともに後述する蒸留操作を一度行うことによって、その含有量を10ppm以下まで低減することができる。

【0050】

上記の処理温度が110℃未満である場合、反応によって加水分解性塩素を十分に除去することができず、最終的に加水分解性塩素の含有量を10ppm以下まで低減することができない。処理温度が160℃を超えると、重合などにより収率が著しく低下するおそれがある。

【0051】

この接触処理工程の後、高純度（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネート（加水分解性塩素の含有量が低減された（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネート組成物）を単離する。単離方法としては、蒸留、結晶化、抽出、カラム処理などが挙げられるが、特に蒸留が好ましい。

【0052】

蒸留によって（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを単離する場合、この蒸留工程における操作、および使用する装置は特に限定されないが、精留、還流装置があるものが好ましい。また、薄膜蒸留装置も使用可能である。蒸留は、不要な熱履歴を回避するためにできるだけ低い温度下で行うことが望ましく、通常、120℃以下の釜内温度で蒸留を行う。また、蒸留時に、重合防止のために、系内に不活性ガスで希釈した酸素

、一酸化窒素を供給してもよい。

【0053】

本発明の方法では、(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの重合を防止するために、重合防止剤の存在下で精製操作を行うことが好ましい。特に、(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを蒸留により単離する際に重合が起き易く、重合防止剤の存在下に蒸留を行うことが特に好ましい。重合防止剤としてはフェノチアジンが特に好ましく用いられる。

【0054】

フェノチアジンは、エポキシ化合物とアミン類を用いた接触処理工程において、当該処理に先立って一度に添加するか、あるいは当該処理中に添加してもよく、2回以上に分けて間欠的に添加しても、あるいは連続的に添加してもよい。

【0055】

また、エポキシ化合物とアミン類を用いた接触処理工程の後に、さらにフェノチアジンを添加して蒸留を行うことが好ましく、この場合、蒸留工程のいずれの段階で添加してもよく、蒸留に先立って一度に添加するか、あるいは蒸留中に添加してもよく、2回以上に分けて間欠的に添加しても、あるいは連続的に添加してもよいが、接触処理後に、蒸留に先立ってフェノチアジンを追添するのが特に好ましい。

【0056】

フェノチアジンの添加量は、接触処理工程および蒸留工程における全添加量として、原料の(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネート(加水分解性塩素を含有する(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネート組成物)に対して5質量%以上が好ましく、より好ましくは7質量%以上であり、さらに好ましくは10質量%以上である。その上限は、エポキシ化合物とアミン類との処理操作や蒸留に支障がない限り多くとも特に問題はないが、経済的な点から50質量%以下が好ましく、より好ましくは20質量%以下である。特に、原料の(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに対して0.1~20質量%のフェノチアジンを添加して接触処理を行った後、原料の(メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに対して3~30質量%のフェノチアジンを添加して蒸留を行うことが好ましい。

【0057】

また、フェノチアジンとともに、フェノール系重合防止剤、ハイドロキノンなどのキノン類のような、(メタ) アクリレートに通常使用される重合防止剤を併用してもよい。

【実施例】

以下、本発明を、実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、ppmは質量/質量の値である。

【0058】

以下の実施例および比較例では、容量100mlの三角フラスコにメチルアルコール35ml、水15mlおよび試料5gをとり、還流冷却器を取り付けて、30分間加熱還流させた後、室温まで冷却し、N/100硝酸銀溶液を用いて電位差滴定を行うことにより加水分解性塩素の含有量を得た。

【実施例1】

【0059】

分留管、温度計、攪拌機および加熱浴を備えた容量2000mlのガラス製反応器に、加水分解性塩素の含有量が150ppmのメタクリロイルオキシエチルイソシアネート(沸点211℃)1400g、オキシラン酸素の含有量が6%のエポキシ化油脂系可塑剤(分子量:約500、ヨウ素価:6)224g、2,6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノール9.8g、フェノチアジン70gおよび2-エチル-4-メチルイミダゾール3.78gを仕込み、120℃で2時間攪拌した。次いで、フェノチアジン91gを添加し、約0.7kPaで蒸留を行った。初留分を仕込み量の約10%採った後、受器を切り替えて、精製メタクリロイルオキシエチルイソシアネート900gを得た。この精製物における加水分解性塩素の含有量は8ppmであった。

【実施例 2】

【0060】

分留管、温度計、攪拌機および加熱浴を備えた容量 1000 ml のガラス製反応器に、加水分解性塩素の含有量が 190 ppm のメタクリロイルオキシエチルイソシアネート（沸点 211℃）500 g、オキシラン酸素の含有量が 6 % のエポキシ化油脂系可塑剤（分子量：約 500、ヨウ素価：6）80 g、2, 6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノール 3.5 g、フェノチアジン 25 g および 2-エチル-4-メチルイミダゾール 1.35 g を仕込み、120℃で 2 時間攪拌した。次いで、フェノチアジン 32.5 g を添加し、約 0.7 kPa で蒸留を行った。初留分を仕込み量の約 10 % 採った後、受器を切り替えて、精製メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 300 g を得た。この精製物における加水分解性塩素の含有量は 7 ppm であった。

【実施例 3】

【0061】

分留管、温度計、攪拌機および加熱浴を備えた容量 500 ml のガラス製反応器に、加水分解性塩素の含有量が 150 ppm のメタクリロイルオキシエチルイソシアネート（沸点 211℃）200 g、オキシラン酸素の含有量が 6 % のエポキシ化油脂系可塑剤（分子量：約 500、ヨウ素価：6）32 g、2, 6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノール 1.4 g、フェノチアジン 2 g および 2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.45 g を仕込み、120℃で 2 時間攪拌した。次いで、フェノチアジン 13 g を添加し、約 0.7 kPa で蒸留を行った。初留分を仕込み量の約 20 % 採った後、受器を切り替えて、精製メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 100 g を得た。この精製物における加水分解性塩素の含有量は 5 ppm であった。

【実施例 4】

【0062】

分留管、温度計、攪拌機および加熱浴を備えた容量 500 ml のガラス製反応器に、加水分解性塩素の含有量が 150 ppm のメタクリロイルオキシエチルイソシアネート（沸点 211℃）200 g、オキシラン酸素の含有量が 6 % のエポキシ化油脂系可塑剤（分子量：約 500、ヨウ素価：6）32 g、2, 6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノール 1.4 g、フェノチアジン 2 g および トリエチレンテトラミン 0.3 g を仕込み、120℃で 2 時間攪拌した。次いで、フェノチアジン 13 g を添加し、約 0.7 kPa で蒸留を行った。初留分を仕込み量の約 20 % 採った後、受器を切り替えて、精製メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 100 g を得た。この精製物における加水分解性塩素の含有量は 9 ppm であった。

【実施例 5】

【0063】

分留管、温度計、攪拌機および加熱浴を備えた容量 500 ml のガラス製反応器に、加水分解性塩素の含有量が 150 ppm のメタクリロイルオキシエチルイソシアネート（沸点 211℃）200 g、オキシラン酸素の含有量が 6 % のエポキシ化油脂系可塑剤（分子量：約 500、ヨウ素価：6）32 g、2, 6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノール 1.4 g、フェノチアジン 2 g および 2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.45 g を仕込み、150℃で 2 時間攪拌した。次いで、フェノチアジン 13 g を添加し、約 0.7 kPa で蒸留を行った。初留分を仕込み量の約 15 % 採った後、受器を切り替えて、精製メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 110 g を得た。この精製物における加水分解性塩素の含有量は 5 ppm であった。

【試験例 1】（フェノチアジンによる重合防止効果）

分留管、温度計、攪拌機および加熱浴を備えた容量 300 ml のガラス製反応器に、加水分解性塩素の含有量が 150 ppm のメタクリロイルオキシエチルイソシアネート（沸点 211℃）100 g、オキシラン酸素の含有量が 6 % のエポキシ化油脂系可塑剤（分子量：約 500、ヨウ素価：6）16 g、2, 6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノール 0.7 g、フェノチアジン A g および 2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.27

g を仕込み、120℃で2時間攪拌した。次いで、フェノチアジン B g を添加し、約 0.7 kPa で蒸留を行った。

【0064】

A、B の量を変更して、各 6 回ずつ上記の操作を行った。その結果は下記の通りであった。

A g = 0.5 g、B g = 0.5 g : 6 回の操作全てで、半分程度蒸留したところで重合した。

A g = 2.5 g、B g = 2.5 g : 6 回の操作の内、3 回は重合せず、後の 3 回は、重合物は見られたが、80%程度まで蒸留はできた。

A g = 1.0 g、B g = 6.5 g : 6 回の操作の内、5 回は重合せず、1 回は重合物は見られたが、最後まで蒸留できた。

A g = 5.0 g、B g = 6.5 g : 6 回の操作で、全く重合粘度上昇も見られなかった。

[比較例 1]

分留管、温度計、攪拌機および加熱浴を備えた容量 500 ml のガラス製反応器に、加水分解性塩素の含有量が 150 ppm のメタクリロイルオキシエチルイソシアネート（沸点 211℃）200 g、オキシラン酸素の含有量が 6% のエポキシ化油脂系可塑剤（分子量：約 500、ヨウ素価：6）32 g、2, 6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノール 1.4 g、フェノチアジン 2 g および 2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.45 g を仕込み、60℃で2時間攪拌した。次いで、フェノチアジン 13 g を添加し、約 0.7 kPa で蒸留を行った。初留分を仕込み量の約 20% 採った後、受器を切り替えて、精製メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 100 g を得た。この精製物における加水分解性塩素の含有量は 25 ppm であった。

[比較例 2]

分留管、温度計、攪拌機および加熱浴を備えた容量 200 ml のガラス製反応器に、加水分解性塩素の含有量が 150 ppm のメタクリロイルオキシエチルイソシアネート（沸点 211℃）50 g、オキシラン酸素の含有量が 6% のエポキシ化油脂系可塑剤（分子量：約 500、ヨウ素価：6）8 g、2, 6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノール 0.75 g、フェノチアジン 0.1 g を仕込み、120℃で2時間攪拌した。次いで、フェノチアジン 0.1 g を添加し、約 0.7 kPa で蒸留を行った。初留分を仕込み量の約 20% 採った後、受器を切り替えて、精製メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 20 g を得た。この精製物における加水分解性塩素の含有量は 30 ppm であった。

[比較例 3]

分留管、温度計、攪拌機および加熱浴を備えた容量 200 ml のガラス製反応器に、加水分解性塩素の含有量が 150 ppm のメタクリロイルオキシエチルイソシアネート（沸点 211℃）50 g、オキシラン酸素の含有量が 6% のエポキシ化油脂系可塑剤（分子量：約 500、ヨウ素価：6）8 g、2, 6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノール 0.75 g、フェノチアジン 0.1 g を仕込み、60℃で2時間攪拌した。次いで、フェノチアジン 0.1 g を添加し、約 0.7 kPa で蒸留を行った。初留分を仕込み量の約 20% 採った後、受器を切り替えて、精製メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 20 g を得た。この精製物における加水分解性塩素の含有量は 70 ppm であった。

[比較例 4]

分留管、温度計、攪拌機および加熱浴を備えた容量 200 ml のガラス製反応器に、加水分解性塩素の含有量が 150 ppm のメタクリロイルオキシエチルイソシアネート（沸点 211℃）50 g、オキシラン酸素の含有量が 6% のエポキシ化油脂系可塑剤（分子量：約 500、ヨウ素価：6）8 g、2, 6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノール 0.35 g およびフェノチアジン 0.1 g を仕込み、150℃で2時間攪拌した。次いで、約 0.7 kPa で蒸留を行った。初留分を仕込みの約 20% とった後、受器を切り替えて、精製メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 20 g を得た。この精製物における加水分解性塩素の含有量は 25 ppm であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 加水分解性塩素量がきわめて少ない高純度（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの製造方法を提供する。

【解決手段】 加水分解性塩素を含有する（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを、エポキシ化合物とアミン類とともに、110～160℃の温度で接触処理した後、得られた混合物から蒸留などによって高純度（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを得る。また、フェノチアジンなどの重合防止剤を添加することにより、特に蒸留時における（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの重合を有効に防止することができる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 2 8 3 6 9 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 0 0 4]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号

氏 名 昭和電工株式会社